

MicroPatent® MPI Legal Status Report (Single Patent)

1. JP7070508A 19950314 FLUORINATED COATING COMPOSITION

Assignee/Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

Inventor(s) : HORIHATA TOMONORI ; ISHIKAWA SATOSHI ; KASAI KIYOSHI

Priority (No,Kind,Date) : JP18690893 A 19930630 X ; JP25008093 A 19930910 X

Application(No,Kind,Date): JP25008093 A 19930910

IPC: 6C 09D 127/12 A

Language of Document: NotAvailable

Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluorinated coating composition improved in the dispersion of a pigment without detriment to the excellent weatherability and stain resistance inherent in a fluorinated coating material by mixing a specified methacrylate polymer, a fluoropolymer and a solvent.

CONSTITUTION: The composition consists of a methacrylate polymer having a Q value of $2\text{Å} - 10\text{-}3\text{mA/sec}$ as determined by the programmed-temperature melt flow test under the conditions of a temperature rise rate of $0.1\text{Å}^\circ\text{C/sec}$, a load of 490N, a plunger area of 1cm^2 , a hole diameter of 1mm and a hole length of 1mm in the temperature range from 110 to $170\text{Å}^\circ\text{C}$; a fluoropolymer; and a solvent. This composition comprising a mixture of 50 pts.wt. solvent and 50 pts.wt. polymer component consisting of 50-90wt.% methacrylate polymer and 10- 50wt.% fluoropolymer has a light transmittance at 560nm of at least 90%.

Legal Status: There is no Legal Status information available for this patent

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70508

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl.⁴

C 0 9 D 127/12
133/12

識別記号

P F J
P G F

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-250080

(22) 出願日 平成5年(1993)9月10日

(31) 優先権主張番号 特願平5-186908

(32) 優先日 平5(1993)6月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 堀畑 智徳

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 石川 悟司

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 笠井 澄

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(54) 【発明の名称】 フッ素塗料用組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐沸騰水性、耐溶剤性、密着性、耐候性および保存安定性に優れ、かつ常温から中温までの広い範囲で硬化可能な含フッ素塗料用組成物、および優れた保存安定性と表面光沢を有する含フッ素塗料の製造方法を提供する。

【構成】 含フッ素塗料用組成物は、イソシアネート基および加水分解性シリル基を含むビニル系重合体 (A)、含フッ素系重合体 (B)、および溶剤 (C) からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 昇温速度0.1℃/秒、荷重490 N、ブラジャー面積1 cm²、穴の口径1 mmおよび穴の長さ1 mmの条件で測定したメルトフロー昇温試験によるQ値が 2×10^{-3} ml/秒となる温度が110~170℃の範囲にあるメタクリレート系重合体(A)、フッ素系重合体(B)および溶剤(C)からなることを特徴とするフッ素塗料用組成物。

【請求項2】 メタクリレート系重合体、フッ素系重合体および溶剤からなり、該メタクリレート系重合体50~90重量%および、該フッ素系重合体10~50重量%からなる重合体成分50重量部を溶剤50重量部と混合した溶液の560 nmの光線透過率が90%以上であることを特徴とするフッ素塗料用組成物。

【請求項3】 溶解パラメーターが7~9 (cal/cm³)^{0.5}であるアクリル系単量体を60重量%以上含有し、かつ、重合される全単量体の溶解パラメーターの加重平均が7.6~8.4 (cal/cm³)^{0.5}であるアクリル系重合体(A)およびフッ素系重合体(B)および溶剤(C)からなることを特徴とするフッ素塗料用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐候性、耐汚染性に優れた塗膜を形成することができ、かつ顔料分散性に優れたフッ素塗料用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、含フッ素塗料組成物として実用化に至ったものとしては、フッ化ビニリデン系高温焼付塗料、フッ化ビニリデン系常温乾燥塗料およびフッ化エチレンビニルエーテル系塗料が挙げられる。これらのうち、フッ化ビニリデン系塗料は耐候性、耐汚染性、耐腐食性などに優れるため、塗装材料、ライニング材料、成形材料として広く使用されている。

【0003】しかしながら、フッ化ビニリデン系塗料は塗装工程で、200℃以上の焼付温度が必要であり、塗装現場で塗装することができず、ライン塗装を行う必要があり、使用範囲に限界があった。そこで、常温乾燥が可能なフッ素塗料用組成物として、例えば特開平3-220272号公報に記載のフッ素塗料組成物などが開示されている。しかし、特開平3-220272号公報に記載のフッ素塗料組成物は耐候性、耐汚染性に優れずさらに顔料の分散性が悪く、塗膜の光沢も十分でない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フッ素塗料が本来有する優れた耐候性および耐汚染性を損なうことなく顔料の分散性を良好にすることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の含フッ素塗料用組成物は、(1)昇温速度0.1℃/秒、荷重490

N、ブラジャー面積1 cm²、穴の口径1 mmおよび穴の長さ1 mmの条件で測定したメルトフロー昇温試験によるQ値が 2×10^{-3} ml/秒となる温度が110~170℃の範囲にあるメタクリレート系重合体(A)、フッ素系重合体(B)および溶剤(C)からなることを特徴とするフッ素塗料用組成物ならびに(2)メタクリレート系重合体、フッ素系重合体および溶剤からなり、該メタクリレート系重合体50~90重量%、該フッ素系重合体10~50重量%からなる重合体成分50重量部を溶剤50重量部と混合した場合の560 nmの光線透過率が90%以上であることを特徴とするフッ素塗料用組成物を提供することにある。以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】本発明におけるメタクリレート系重合体(A)はメタクリレート系単量体を通常40~100重量%、好ましくは60~100重量%含有する単量体を重合してなり、昇温速度0.1℃/秒、荷重490 N、ブラジャー面積1 cm²、穴の口径1 mmおよび穴の長さ1 mmの条件で測定したメルトフロー昇温試験によるQ値が 2×10^{-3} ml/秒となる温度が110~170℃、好ましくは120~160℃の範囲にあるものである。この温度が110℃未満であるとフッ素系重合体への相溶性が低下し、得られる塗料組成物からなる塗膜が白濁し、耐汚染性が劣るようになる。メタクリレート系単量体としては、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどを挙げることができ、好ましくはメタクリル酸メチルである。本発明においてメタクリレート系単量体の溶解パラメーターは7~9 (cal/cm³)^{0.5}であることが好ましい。

【0007】メタクリレート系単量体と共重合することのできるエチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、等のアクリル酸エステル、アクリル酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボン酸および無水マレイン酸などの無水物、グリシジルアクリレートなどのエポキシ化合物、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ化合物、アクリルアミド、メタクリルアミド、イタコン酸ジアミド、 α -エチルアクリルアミド、クロトンアミド、フマル酸ジアミド、マレイン酸ジアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシエチルアクリルアミドなどのアミド化合物、アクリロニトリル、イミノールメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどを例示することができる。また、イソシアネートエチルアクリレート、イソシアネートエチルメタクリレート、イソシアネートプロピルアクリレート、イソシアネートプロピルメタクリレートおよびその誘導体、m-イソプロベニル- α 、 α -ジメチルベンゼンジイソシ

アネート等のイソシアネート基を有しかつ重合性二重結合を有する単量体、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、アリルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリエトキシシリルエチルビニルエーテル、メチルジメトキシシリルエチルビニルエーテル、トリエトキシシリルプロピルビニルエーテル、メチルジメトキシシリルプロピルビニルエーテル、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランまたはγ-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどの加水分解性シリル基を有しかつ重合性二重結合を有する単量体が挙げられる。

【0008】また、本発明においてメタクリレート系単量体とその他のエチレン性不飽和単量体との溶解パラメーターの加重平均は7.6~8.4(cal/cm³)であることが好ましい。本発明においてメタクリレート系重合体(A)のQ値を本発明の範囲内にコントロールするには、重合体の分子量、酸価値および水酸基価値を適宜調整することにより行うことができる。

【0009】本発明に用いるフッ素系重合体(B)の単量体成分としては特に限定されないが、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、プロモトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレンおよびパーフルオロアルキルトリフルオロアルキルトリフルオロビニルエーテルなどのフルオロオレフィン単量体の少なくとも一種を用いる。このフルオロオレフィン類の使用量は、含フッ素重合体(B)を構成する単量体成分のうちモル単位で好ましくは10~100%、さらに好ましくは50~100%である。

【0010】フッ素系重合体のうち好ましいものとしては、フッ化ビニリデンを20重量%以上含有するものであり、さらに好ましくはフッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとの二元共重合体、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの三元共重合体などである。含フッ素重合体(B)を重合する際に、前記フルオロオレフィン単量体と共重合可能なビニル系単量体としては、前記メタクリレート系単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体と同様のものを例示することができる。本発明において、メタクリレート系重合体(A)、フッ素系重合体(B)および溶剤(C)の組み合わせは、(A)成分50~90重量%、(B)成分10~50重量%からなる重合体成分50重量部と溶剤50重量部を混合した溶液の560nmの光線の透過率が90%以上、好ましくは95%以上、特に好ましくは97%以上である。本発明において透過

率の測定は、上記混合物溶液を厚さ石英セル1cmを入れ、可視紫外線分光光度計を用い、対照セルにはメチルイソブチルケトンを入れて測定する。

【0011】本発明における溶剤(C)の量は、メタクリレート系重合体およびフッ素系重合体の混合物の濃度が5~85重量%、好ましくは50~80重量%特に好ましくは60~70重量%となるような量である。溶剤(C)としては、脂肪族あるいは脂環式のケトン系、エステル系、エーテル系の有機溶剤を用いることができる。これらのうち、沸点が100℃以上の有機溶剤を含むことが平滑な塗膜を形成する上で好ましく、たとえばケトン系としては、メチルn-プロピルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn-ブチルケトン、エチルn-ブチルケトン、メチルn-アミルケトン、ジイソブチルケトン、メチルn-ヘキシルケトン、メシチルオキシド、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、メチルフェノールケトン、イソボロン；エステル系としては、n-プロピルアセテート、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、2-メトキシエチルアセテート、アミルアセテート、アジピン酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、コハク酸ジメチル；エーテル系としては、メチルセロソルブ、2-メトキシ-2-プロパノールセロソルブ、1-エトキシ-2-プロパノールブチルセロソルブ、1,4-ジオキサンなどのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

【0012】本発明のフッ素塗料組成物には必要に応じて架橋剤、脱水剤、湿潤分散剤、ダレ止め剤、消泡剤などの添加剤を使用することができる。

また、本発明のフッ素塗料組成物には顔料を添加することができる。例えば酸化チタンなどを挙げることができる。これらの顔料の使用量としてはメタクリレート系重合体(A)ならびにフッ素系重合体(B)の総量100の重量部に対して40~150重量部程度が好ましい。

【0013】

【実施例】次に、本発明の実施例および比較例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0014】(実施例1)メルトフロー昇温試験(試験機：島津フローテスタCFT-500A形、島津製作所(株)製)で測定したQ値において 2×10^{-3} ml/秒となる温度が152℃であるメタクリレート系重合体(メチルメタクリレート95重量%以上、数平均分子量10,000、酸化値9mg KOH/g、溶解パラメーター8(cal/cm³)^{0.5})30gとフッ素系重合体(フッ化ビニリデン50重量%、テトラフルオロエチレン40重量%およびヘキサフルオロエチレン10重量%からなる単量体の重合体)70gをメチルイソブチルケトン50gと酢酸ブチル50gに溶解し、透過率98%のフッ素塗料組成物を得た。

(実施例2)実施例1において、メタクリレート系重合体をメルトフロー昇温試験で測定したQ値において $2 \times$

10⁻³ ml/秒となる温度が147℃であるメタクリレート系重合体（メチルメタクリレート95重量%以上、数平均分子量8,000、酸価値20mg KOH/g）と代えた以外は実施例1と同様にして透過率95%のフッ素塗料組成物を得た。

（実施例3）実施例1において、メタクリレート系重合体を加重平均溶解パラメーターが8.4（cal/cm³）^{0.5}であるメタクリレート系重合体（メチルメタクリレート（溶解パラメーター=8.0（cal/cm³）^{0.5}）80重量%およびメタクリル酸（溶解パラメーター=10.0（cal/cm³）^{0.5}）からなる単量体の重合体）70gと代えた以外は実施例1と同様にしてフッ素塗料組成物を得た。

【0015】（比較例1）実施例1において、メタクリレート系重合体をメルトフロー昇温試験で測定したQ値において2×10⁻³ ml/秒となる温度が100℃であるメタクリレート系重合体（メチルメタクリレート60重量%以上およびメタクリル酸40重量%からなり加重溶解パラメーターは8.8（cal/cm³）^{0.5}、数平均分子量10,000、酸価値10mg KOH/g）と代えた以外は実施例1と同様にして透過率60%のフッ素塗料組成物を得た。

（比較例2）実施例1において、メタクリレート系重合体をメルトフロー昇温試験で測定したQ値において2×10⁻³ ml/秒となる温度が180℃であるメタクリレート系重合体（メチルメタクリレート60重量%および以上、数平均分子量250,000、酸価値20mg KOH/g）と代えた以外は実施例1と同様にして透過率85%のフッ素塗料組成物を得た。

（比較例3）実施例1において、メタクリレート系重合体としてメタクリル酸エチル98重量%およびメタクリル酸2重量%からなる単量体の共重合体を使用した以外は実施例1と同様にして透過率70%のフッ素塗料組成物を得た。

【0016】（比較例4）実施例1において、メタクリレート系重合体としてメタクリル酸メチル60重量%およびメタクリル酸40重量%からなる単量体の共重合体

（加重平均溶解パラメーター=8.8（cal/cm³）^{0.5}）を使用した以外は実施例1と同様にしてフッ素塗料を得た。

（試験例1）実施例1～3および比較例1～4で得られたフッ素塗料組成物をそれぞれ400番サンドペーパーで研磨したアルミニウム板上に膜厚30μmに塗布し、14日間25℃で乾燥したものをサンプルとした。得られたサンプルを用いて以下の試験を行った。

（1）耐汚染性

10 サンプル板上に、カーボン：灯油=1：2（重量比）からなるカーボンペーストを厚さ0.5mmに塗布し、24時間放置後、中性洗剤で洗浄し、サンプル表面にカーボンペーストが残っていないかどうか目視で観察した。

（2）促進耐候性

サンシャインウェザーメータ（JIS K5400 9.8.1）でサンプルを2500時間暴露し、サンプル表面の外観、特に光沢、変色、チョーキング、ひび割れなどの変化の有無を目視で観察した。

20 （結果）実施例1および2を塗布したサンプルは、耐汚染性および促進耐候性のいずれも良好であった。比較例1、3および4は耐汚染性および促進耐候性のいずれもサンプル表面に異常がみられた。比較例2は促進耐候性は良好であったが、耐汚染性は不良であった。

【0017】（試験例2）サンドミルを用いて実施例1～2および比較例3～4で得られたフッ素塗料組成物100重量部に酸化チタン（タイバークR-830 石原産業（株）製）82.5重量部を分散させる際、JIS K-5400による粒度が10μm以下に達する時間を測定した。要する時間が短い酸化チタンの分散性が良好であることを示す。

（結果）実施例1および2はともに10分間、比較例3は30分間、比較例4は15分間要した。

【0018】

【発明の効果】本発明のフッ素塗料組成物は耐候性、耐汚染性に優れ、常温乾燥が可能であり、顔料の分散性も良好であった。